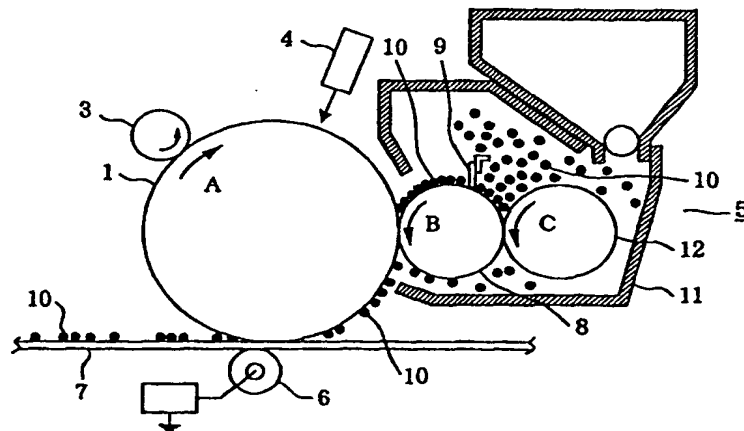




(51) 国際特許分類7 G03G 9/08	A1	(11) 国際公開番号 WO00/13063 (43) 国際公開日 2000年3月9日(09.03.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04635 (22) 国際出願日 1999年8月27日(27.08.99) (30) 優先権データ 特願平10/241280 1998年8月27日(27.08.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 高崎貴裕(TAKASAKI, Takahiro)(JP/JP) 〒210-0863 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティ-401号 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: NONMAGNETIC ONE COMPONENT DEVELOPER AND DEVELOPING METHOD

(54) 発明の名称 非磁性一成分現像剤及び現像方法



(57) Abstract

A nonmagnetic one component developer suitable for use in a developing method of development parallel with cleaning (wherein development and cleaning are simultaneously carried out), which comprises a substantially spherical polymer toner comprising a binding resin and a colorant and having a volume average particle diameter of 5 to 10 μm , a proportion of the particles having a diameter of 5 μm or less of 25 number % or less, a proportion of the particles having a diameter of 16 μm or more of 2 volume % or less, a standard deviation for particle diameter distribution of 1.8 or less and a degree of sphericity represented by a ratio(d_l/d_s) of a long diameter (d_l) to a short diameter (d_s) of 1.0 to 1.3; and a developing method of development parallel with cleaning which uses the nonmagnetic one component developer.

少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有し、体積平均粒径が5～10 μm 、粒径5 μm 以下の粒子の割合が25個数%以下、粒径16 μm 以上の粒子の割合が2体積%以下、個数粒径分布の標準偏差が1.8以下、かつ、粒子の長径(d_l)と短径(d_s)との比(d_l/d_s)で表される球形度が1.0～1.3である実質的に球形の重合トナーを含有する現像同時クリーニング方式に適した非磁性一成分現像剤、並びに、該非磁性一成分現像剤を用いた現像同時クリーニング方式による現像方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	FJ	フィジー	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FR	フランス	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GD	グレナダ	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GE	グルジア	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GM	ガンビア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IN	インド	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

明細書

非磁性一成分現像剤及び現像方法

5

技術分野

本発明は、電子写真法を利用した電子写真装置や静電記録装置などの画像形成装置において、現像装置により現像と同時に感光体上の残留現像剤のクリーニングを行う現像方法、並びに該現像方法に使用される非磁性一成分現像剤に関する。

10

背景技術

電子写真法による画像形成装置は、一般に、感光体（静電潜像担持体）、感光体の表面を均一かつ一様に帯電する帯電手段、帯電された感光体の表面に静電潜像を書き込むレーザー装置などの露光手段（静電潜像形成手段）、現像剤（トナー）によって感光体上の静電潜像を現像する現像手段、現像された現像剤像を転写紙やＯＨＰシートなどの転写材上に転写する転写手段、及び転写されたトナー像を転写材上に定着させる定着手段を備えている。従来の多くの画像形成装置は、感光体上の残留現像剤を除去するためのクリーニング手段を備えている。

20

具体的には、例えば、図２に示すようなクリーニング装置を備えた画像形成装置が一般に使用されている。該画像形成装置は、感光体 201 の周囲に、クリーニング装置 202、帯電装置 203、露光装置 204、現像装置 205、転写装置 206 などが配置された構成を有している。該画像形成装置を用いて画像を形成するには、先ず、帯電装置 203 により感光体 201 の表面をプラス（＋）またはマイナス

25

(一)に均一かつ一様に帯電させる。図2に示す帯電装置は、コロナ放電を行う帯電器である。次に、露光装置204により画像露光して、感光体201上に静電潜像を形成する。露光により、感光体の光が当たった部分（露光領域）では電気抵抗が下がり、プラスあるいはマイナスの電荷が消失する。

感光体201上に形成された静電潜像は、現像装置205により現像される。図2に示す現像装置205は、現像ローラ208、現像剤の層厚規制ブレード209、現像剤（トナー）210、現像剤供給ローラ212、これらを収容するケーシング211などにより構成されている。供給ローラ212の回転（回転方向C）により現像ローラ203まで運ばれた現像剤210は、現像ローラ208と接触するブレード209により層厚が規制され、これによって、現像ローラ208上に現像剤の薄層が形成される。現像ローラ208上の現像剤は、それぞれ反対方向に回転する現像ローラ208（回転方向B）と感光体201（回転方向A）とを接触させることにより、静電潜像に付着させられ、それによって、感光体201上に現像剤像が形成される。

通常の正規現像方式の場合には、画像露光により、原稿に対応した文字などの画像部分にだけ電荷が残っている。この静電潜像の電荷と逆極性に帯電した現像剤を付着させて現像剤像を形成する。感光体201上の現像剤像は、転写手段206により、転写材207上に静電転写される。図2に示す転写装置は、コロナ放電を行う帯電器であり、転写材207を現像剤と逆極性に帯電させて、現像剤像を感光体の表面から転写材上に転写する。転写材207上に転写された現像剤像は、定着装置（図示せず）により、加熱、加圧、溶剤蒸気などの種々の方法で定着される。

転写工程において、現像剤の一部が転写材207上に転写されずに

感光体 201 上に残留する。そのため、一般に、この種の画像形成装置には、感光体 201 上の残留現像剤を除去するためのクリーニング装置 202 が備えられている。転写工程の後、感光体 201 上に残留する現像剤は、クリーニング装置 202 のクリーニングブレード 202 a により除去され、クリーニング装置 202 内に蓄積される。

このような画像形成装置は、(1) クリーニング装置内に蓄積された現像剤を廃棄しなければならないため、メンテナンスが煩雑である、(2) 現像剤の飛散により、画像形成装置の周囲及び環境の汚染を招く、(3) 感光体がクリーニングブレードとの接触により摩耗または損傷を受け、印字枚数が増えるに従って画質が低下する、(4) クリーニングブレードとの接触により粉碎された現像剤が感光体に付着して、トナーフィルミングを発生しやすい、(5) クリーニング装置の設置により、画像形成装置の設計上の自由度が低下し、小型化の障害ともなる、などの問題があった。

従来、上記のような問題を解決するために、一成分現像剤を用いて、現像装置により現像と同時に感光体上の残留現像剤を回収する現像方法（現像同時クリーニング方式）が提案されている（特開昭 62-203182 号公報、特開平 3-7972 公報）。このような現像同時クリーニング方式を採用すると、クリーニングブレードを備えたクリーニング装置が不要となる。前述のように、帯電工程により、感光体の表面をプラス（+）またはマイナス（-）に均一かつ一様に帯電させる。現像同時クリーニング方式では、感光体の帯電極性と同一極性に帯電した現像剤を担持する現像ローラを感光体に対向させて配置し、帯電した感光体上の露光領域を該現像剤により現像すると同時に感光体上の非露光領域に付着している残留現像剤を現像ローラ側に吸引除去してクリーニングを行う。

図 1 に、このような現像方法を実施するための画像形成装置の一例を示す。図 1 の画像形成装置の詳細は、後述する。ここでは、図 1 と図 3 を参照して、現像同時クリーニング方式の原理について説明する。図 3 (A) に示すように、先ず、帯電装置 3 (例えば、帯電ローラ) を用いて、例えば、感光体 1 の表面を均一かつ一様にプラス (+) に帯電させる。次に、露光装置 4 により画像露光して、感光体 1 上に静電潜像を形成する。図 3 (B) に示すように、感光体上の露光領域 302 は、光導電性により電荷が消失し、表面電位が下がる。非露光領域 301 には、プラス (+) の電荷が残っている。図 3 (C) に示すように、現像ローラ 8 の表面にプラス (+) に帯電させた現像剤 (トナー) 10a の薄層を形成する。

感光体 1 の非露光領域 301 の表面電位を V_0 、露光領域 302 の表面電位を V_q とする。現像ローラ 8 に印加される現像バイアス電圧を V_b とし、現像ローラ 8 の表面電位 V_e をバイアス電圧 V_b と等しいものとする。感光体上の静電潜像は、非露光領域の電荷の極性 (即ち、感光体の帯電極性) と同一の極性に帯電した一成分現像剤 (トナー) により反転現像される。

この反転現像方式においては、式 (I) の関係を満足するように各表面電位の大きさを調節する。

$$|V_0| > |V_e| > |V_q| \quad (I)$$

ただし、 V_0 、 V_e 、及び V_q は、同極性である。感光体 1 の露光領域 302 では、現像ローラ 8 上の現像剤 10a に電位差 $|V_e - V_q|$ による感光体方向への力が働き、現像剤が露光領域 302 に付着して現像が行われる。転写工程の後、感光体上に一部の現像剤が残留し、次の露光工程で非露光領域 301 に残留現像剤 10b が付着していても、現像工程において、残留現像剤 10b に電位差 $|V_0 - V_e|$

1 による現像ローラ方向への力が働き、残留現像剤 10b が現像ローラ 8 に付着することにより回収される。その結果、図 2 (D) に示すように、反転現像が行われると同時に残留現像剤のクリーニングも行われる。この現像同時クリーニング方式によれば、従来のクリーニング装置は不要になる。感光体表面及び現像剤の帯電極性をマイナス (−) にしても、同様の結果が得られる。

この現像同時クリーニング方式による現像方法では、トナー層厚規制部材 9 により現像ローラ 8 上に均一な厚さでかつできるだけ薄い現像剤層を形成させる。現像剤としては、結着樹脂と着色剤を含み、磁性粉を含有しない非磁性一成分現像剤が電気抵抗が大きいので、好ましく用いられる。

しかしながら、現像同時クリーニング方式では、画像濃度とクリーニング性を共に満足させることが極めて困難である。十分な画像濃度を得るために電位差 $|V_e - V_q|$ を大きくすると、残留現像剤の回収のための電位差 $|V_o - V_e|$ が小さくなって、クリーニングが不完全となり、ゴースト像が現れやすくなる。クリーニング性を向上させるために電位差 $|V_o - V_e|$ を大きくすると、現像に必要な電位差 $|V_e - V_q|$ が小さくなるため、満足な画像濃度が得られなくなる。感光体上の現像剤像の転写材への転写性が不十分で残留現像剤が多い場合には、画像濃度とクリーニング性を共に満足させるために、各表面電位 V_o 、 V_e 、及び V_q を制御するとともに、現像ローラ上に形成される現像剤の層厚並びに感光体と現像ローラの回転比を制御して、現像剤による現像量を適正に保持することにより、転写後の残留現像剤量を少なくする必要がある。しかしながら、各表面電位、現像剤層厚、回転比などの制御条件の幅は狭く、これらを適正に制御することは困難であった。しかも、現像同時クリーニング方式では、残

留現像剤を廃棄することなく、繰り返し使用するため、連続印字や長期にわたる繰り返し印字により印字枚数が多くなるに従って、現像剤の特性が劣化しやすく、高画質を維持するのが困難であった。

従来より、このような問題を解決するために、懸濁重合法により得られた球形の重合トナーを含有する非磁性一成分現像剤を用いる方法が提案されている（特開平 5 - 1 8 8 6 3 7 号公報）。この非磁性一成分現像剤を用いると、現像同時クリーニング方式により、初期には良好な画像特性を得ることができるものの、印字枚数が多くなるに従って、現像剤そのものの流動性が低下し、画像にカブリの増加やカスレが発生しやすくなるという問題があった。

従来、連続印字性等を向上させるために、粉砕法トナーについて様々な改良提案がなされている。粉砕法トナーは、熱可塑性樹脂中に着色剤、帯電制御剤、離型剤等の各種成分を熔融混合して組成物とした後、該組成物を粉砕し、分級することにより製造される現像剤である。分級条件を調節して、体積平均粒径が $7 \sim 12 \mu\text{m}$ 、粒径 $6 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が 13 個数% 以下、粒径 $16 \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が 2 体積% 以下、粒径の体積分布の標準偏差が 2.7 以下である粉砕法トナーとすることが提案されている（特開平 8 - 2 2 1 3 8 号公報）。該公報には、この粉砕法トナーからなる非磁性一成分現像剤を使用すると、連続印字や長期の繰り返し印字でも、画像劣化（画像の荒れ、カブリの増加等）を起こしにくいことが報告されている。

同様に、特開昭 5 1 - 3 2 4 4 号公報、特開昭 5 8 - 1 2 9 4 3 7 号公報、特開平 2 - 8 7 7 号公報、及び特開平 8 - 2 2 1 3 8 号公報にも、粒径分布や微小若しくは粗大粒径の粒子の含有量を制御した一成分系または二成分系の粉砕法トナーが、連続印字や長期の繰り返し印字に有効であることが示されている。

しかしながら、粉碎法トナーの粒径分布や微小若しくは粗大粒径の粒子の含有量の制御だけでは、連続印字や長期の繰り返し印字での高画質の維持には不十分であった。しかも、粉碎法トナーは、粒子の形状が不定形であり、粒子の長径と短径との比（平均値）が一般に1.

- 5 3を越えるものとなる。このような粉碎法トナーは、転写材への転写効率が60～80%と低い。そのため、このような粉碎法トナーを現像同時クリーニング方式用の現像剤として使用した場合、各表面電位 V_o 、 V_e 、及び V_q を適正に制御するとともに、現像ローラ上に形成される現像剤の層厚並びに感光体と現像ローラの回転比を適正に制
10 御するための条件の幅が狭くなるという問題があった。

連続印字や長期の繰り返し印字により、現像剤の流動性が低下したり、画像にカブリやカスレが増加する現象は、現像同時クリーニング方式に起因する。この現像方法を採用した画像形成装置では、従来のクリーニング装置がないため、転写工程後、感光体上に残留する現像
15 剤は、現像装置により回収され、繰り返し使用されることになる。その結果、印字枚数が多くなるに従って、流動性が低下した現像剤、帯電性の低い現像剤、逆極性に帯電した現像剤などの不正常的な現像剤の含有量が増大することになる。このような現像剤を用いて現像すると、画像にカブリやカスレが多くなる。

- 20 従来、長期使用による画質低下を防止する目的で、平均粒径が1～12 μm 、粒径16 μm 以上の粒子の割合が10%重量以下、トナーの標準偏差の平均粒径に対する割合として定義される変動率が20%以下の重合トナーからなる非磁性一成分現像剤が提案されている（特許第2751210号公報）。しかしながら、このような粒径分布の
25 シャープな重合トナーを得るためには、通常、分級工程を要し、粗粉を除去するため、収率が大幅に低下する。重合トナーの収率の点では、

変動率が20%超過、好ましくは23～35%程度であることが望ましい。重合トナーの収率を低下させることなく、しかも現像同時クリーニング方式に適用した場合に、高画質の画像が得られる重合トナーが求められている。

5

発明の開示

本発明の目的は、現像同時クリーニング方式に適した非磁性一成分現像剤を提供することにある。

より具体的に、本発明の目的は、現像同時クリーニング方式による
10 現像方法に適用した場合に、連続印字を行ったり、長期にわたって印字を繰り返しても、流動性の低下や画質の低下を生じることがない非磁性一成分現像剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、現像同時クリーニング方式による現像方法であって、連続印字や長期の繰り返し印字によって、画像にカブレやカ
15 スレが生じない現像方法を提供することにある。

本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、平均粒径、粒径分布、形状などを特定の選択された範囲に調節した実質的に球形の重合法トナーを含む非磁性一成分現像剤に想到した。本発明の非磁性一成分現像剤は、現像同時クリーニング方式用
20 現像剤として好適であり、連続印字や長期の繰り返し印字によって、流動性が低下したり、画質が劣化することがない。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

本発明によれば、少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有し、

- (a) 体積平均粒径が5～10 μ m、
- 25 (b) 粒径5 μ m以下の粒子の割合が25個数%以下、
- (c) 粒径16 μ m以上の粒子の割合が2体積%以下、

(d) 個数粒径分布の標準偏差が1.8以下、かつ、

(e) 粒子の長径(d_l)と短径(d_s)との比(d_l/d_s)で表される球形度が1.0~1.3である

実質的に球形の重合トナーを含有する非磁性一成分現像剤が提供される。
5

本発明の非磁性一成分現像剤は、現像同時クリーニング方式用の現像剤として好適である。重合トナーは、少なくとも重合性単量体及び着色剤を含有する単量体組成物を懸濁重合することにより得られたものであることが好ましい。重合トナーは、コア・シェル構造を有する
10 ものであることが特に好ましい。帯電制御剤として、極性基を含有し、重合性単量体に可溶性の帯電制御樹脂を使用することが好ましい。

また、本発明によれば、帯電した感光体表面の帯電極性と同一極性に帯電した現像剤を担持する現像ローラを感光体に接触させて配置し、露光後、帯電した感光体上の露光領域を該現像剤により現像すると同
15 時に感光体上の非露光領域に付着している残留現像剤を現像ローラ側に吸引除去してクリーニングする現像方法において、該現像剤が、少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有し、

(a) 体積平均粒径が5~10 μ m、

(b) 粒径5 μ m以下の粒子の割合が25個数%以下、

20 (c) 粒径16 μ m以上の粒子の割合が2体積%以下、

(d) 個数粒径分布の標準偏差が1.8以下、かつ、

(e) 粒子の長径(d_l)と短径(d_s)との比(d_l/d_s)で表される球形度が1.0~1.3である

実質的に球形の重合トナーを含有する非磁性一成分現像剤であること
25 を特徴とする現像方法が提供される。

感光体と現像ローラとは、その接触部における回転方向が同方向で

あって、かつ、両者の回転比を制御できるようにしたものが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明で使用する画像形成装置の一例を示す断面略図である。
5 る。

図 2 は、従来の画像形成装置の一例を示す断面略図である。

図 3 は、反転現像における現像同時クリーニング方式の原理を示す断面略図である。

10 発明を実施するための最良の形態

重合トナーの物性

本発明の非磁性一成分現像剤は、重合トナーを主成分として含有するものであって、通常は、重合トナーと流動化剤や研磨剤などの外添剤とを含有するものである。本発明の重合トナーの物性とその測定方法
15 について説明する。

本発明の重合トナーの体積平均粒径は、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $6 \sim 9 \mu\text{m}$ である。重合トナーの体積平均粒径が $5 \mu\text{m}$ より小さいと、印字枚数が多くなるに従って流動性が低下して、カブリが増加する。重合トナーの体積平均粒径が $10 \mu\text{m}$ より大きいと、解像度が低下する。
20 重合トナーの体積平均粒径は、マルチサイザー（コールター社製）により測定した値である。

本発明の重合トナーの粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合は、25 個数% 以下、好ましくは 15 ～ 25 個数% である。重合トナーの粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が 25 個数% より多いと、印字枚数が多くなるに従って流動性が低下し、画像にカブリが増加したり、カスレが発生しやすくなる。
25

本発明の重合トナーの粒径 $16\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は、2体積%以下、好ましくは1.5体積%以下である。重合トナーの粒径 $16\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が2体積%を超えると、解像度が低下したり、白筋が発生しやすくなる。

- 5 本発明の重合トナーの個数粒径分布の標準偏差は、1.8以下、好ましくは1.5～1.8である。重合トナーの個数粒径分布の標準偏差が1.8よりも大きいと、印字枚数が多くなるに従って流動性が低下し、画像にカブリが増加増加したり、カスレが発生しやすくなる。

粒径、個数%、体積%、及び個数粒径分布の標準偏差は、マルチサイザー（コールター社製）により測定した値である。

- 本発明の重合トナーの長径（ d_l ）と短径（ d_s ）との比（ d_l/d_s ）は、1～1.3、好ましくは1～1.2である。この比（ d_l/d_s ）は、球形度を表し、上記範囲内にある重合トナーは実質的に球形である。実質的に球形の重合トナーを含む非磁性一成分現像剤を用いると、転写材への転写効率が90%以上と高くなる。そのため、
15 現像同時クリーニング方式において、画像濃度とクリーニング性を共に満足させるための各表面電位 V_o 、 V_e 、及び V_q 、現像ローラ上に形成されるトナー層厚、並びに感光体と現像ローラの回転比を制御するに際し、各適正条件が広がる。重合トナーの長径と短径との比
20 は、重合トナーを走査型電子顕微鏡で写真に撮り、その写真をネクスス9000型の画像処理装置で読み込み、トナーの長径を短径で割った値（ d_l/d_s ）を100個のトナーについて測定した平均値である。

- 重合トナーを製造するには、一般に、重合性単量体中に着色剤や帯電制御剤などの添加剤成分を均一に分散させて単量体組成物を調製し、
25 この単量体組成物を水性懸濁媒体中に投入し、攪拌して、微小な液滴

粒子とし、次いで、懸濁重合を行う。添加剤成分は、できるだけ小さくして重合性単量体中に均一に分散させることが望ましいが、多くの場合、数 μm 程度から $1\sim 3\mu\text{m}$ の大きさにまで小さくするのがやっ
5 必要量を均一に分散して含有していない可能性が高い。したがって、高画質を達成するには、重合トナー中の小粒径粒子の割合が小さくなるように厳密に制御することが好ましい。微小粒径または粗大粒径の粒子の割合は、重合条件により制御することが好ましいが、必要に応じて、重合により得られた重合トナーを分級することもできる。

- 10 添加剤成分の均一分散性の観点から、帯電制御剤などの添加剤成分は、重合性単量体に可溶性のものを選択するのが好ましい。より具体的に、例えば、帯電制御剤としては、重合性単量体として使用するスチレンに可溶性の極性基を有する帯電制御樹脂が好ましい。離型剤としては、多価ポリエステル化合物が、重合性単量体中に均一に分散
15 され、帯電量の分布が均一になるので好ましい。

重合トナーの原料

本発明の重合トナーは、少なくとも結着樹脂と着色剤と帯電制御剤とを含有するものである。結着樹脂は、重合性単量体を懸濁重合することにより形成する。

20 (1) 重合性単量体

- 本発明を重合トナーを得るために用いる重合性単量体としては、通常、モノビニル系単量体が使用される。具体的には、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブ
25 ロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチ

ル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；などのモノビニル系単量体が挙げられる。これらのモノビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体またはアクリル酸若しくはメタクリル酸の誘導体が、好適に用いられる。

15 (2) 重合開始剤

重合性単量体は、通常、重合開始剤を用いて重合する。重合開始剤としては、例えば、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブ

チルパーオキシソフタレート等の過酸化物類；などを挙げることができる。

これらの中でも、10時間半減期の温度が60～80℃、好ましくは65～80℃で、かつ、分子量が250以下の有機過酸化物から選択される油溶性重合開始剤が好ましく、特にt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが印字時の臭気などの揮発成分による環境破壊が少ないことから好適である。

重合開始剤の使用量は、重合性単量体基準で、通常、0.01～20重量%である。重合開始剤の使用量が0.01重量%未満では重合速度が遅く、20重量%以上では分子量が低くなるので、いずれも好ましくない。

(3) 分子量調整剤

重合トナーの製造に際し、必要に応じて分子量調整剤が使用される。分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類、四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類を例示することができる。

分子量調整剤は、重合開始前または重合の途中で添加して、重合性単量体組成物中に含有させることができる。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

(4) 架橋性単量体

重合トナーの製造に際し、架橋性単量体を用いると、ホットオフセット防止に有効である。架橋性単量体は、分子中に2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有する単量体である。具体的には、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体

等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N，N－ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；などを挙げる
5 ことができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

架橋性単量体は、モノビニル系単量体のような非架橋性の重合性単量体100重量部に対して、通常、0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部の割合で用いられる。

10 (5) マクロモノマー

本発明では、重合トナーの保存性（耐ブロッキング性）を高め、耐オフセット性と低温定着性とのバランスを向上させるために、重合性単量体と共にマクロモノマーを用いることができる。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な官能基（例えば、炭素－炭素二重結合
15 のような不飽和基）を有する比較的長い線状分子である。マクロモノマーとしては、分子鎖末端にビニル重合性官能基を有するものであって、数平均分子量が1,000～30,000程度のオリゴマーまたはポリマーが好ましい。数平均分子量が小さいマクロモノマーを使用すると、重合トナーの表面部分が柔らかくなり、保存性が低下するよ
20 うになる。逆に数平均分子量が大きいマクロモノマーは、熔融性が悪く、重合トナーの定着性が低下する。

マクロモノマーは、重合性単量体（モノビニル系単量体）を重合して得られる重合体のガラス転移温度（ T_g ）よりも高い T_g を有するものが好適である。マクロモノマーの T_g は、通常の示差走査熱量計
25 （DSC）等の測定機器で測定される値である。

本発明に用いるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチ

レン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマー、特開平3-203746号公報の第4~7頁に開示されているポリマー末端に重合性二重結合を有し、任意の繰り返し構造単位を有するものなどを挙げるができる。

これらマクロモノマーのうち、高いT_gを有する、スチレン、メタクリル酸エステルを単独で、あるいはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が好適である。

10 マクロモノマーの使用量は、重合性単量体100重量部に対し、通常、0.01~1重量部、好ましくは0.03~0.8重量部である。マクロモノマーの使用量が少なすぎると、保存性、耐オフセット性の向上効果が小さくなる。マクロモノマーの使用量が多すぎると、定着性が低下する。

15 (6) 着色剤

本発明では、重合法トナーを得るために着色剤を使用する。着色剤としては、黒色顔料のカーボンプラックの場合、一次粒径が20~40nmであるものを用いることが好ましい。カーボンプラックの一次粒径が小さすぎると、カーボンプラックの分散性が低下し、カブリの多い重合トナーになる。カーボンプラックの一次粒径が大きすぎると、不純物の多価芳香族炭化水素化合物の含有量が多くなって、安全上の問題が生じることがある。

本発明で使用する黒色顔料としては、カーボンプラック以外に、四三酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げるができる。

カラートナー用着色剤としては、特に限定されず、各種のイエロ着

色剤、マゼンタ着色剤、及びシアン着色剤を用いることができ、具体的には、例えば、ネフトールイエロS、ハンザイエロG、C. I. ピグメントイエロ、C. I. バットイエロ、エオシンレーキ、C. I. ピグメントレッド、C. I. ピグメントバイオレット、C. I. バットレッド、フタロシアニンブルー、C. I. ピグメントブルー、C. I. バットブルー、C. I. アッシュドブルーなどが挙げられる。

着色剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部の割合で用いられる。

(7) 滑剤、分散剤

着色剤の重合トナー中への均一分散を図るために、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸；Na、K、Ca、Mg、Zn等の金属からなる脂肪酸金属塩；シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000～1/1程度の割合で使用される。

(8) 帯電制御剤

重合トナーの帯電性を制御する目的で、各種の帯電制御剤を添加することが望ましい。

帯電制御剤としては、一般的に用いられる正帯電性または負帯電性の帯電制御剤を用いることができる。具体的には、例えば、カルボキシル基または含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、含金属染料、ニグロシン等が挙げられる。より具体的には、スピロンブラックTRH（保土谷化学社製）、T-77（保土ヶ谷化学社製）、ポントロンS-34（オリエント化学社製）、ポントロンE-84（オリエント化学社製）、ポントロンN-01（オリエント化学社製）、ポントロンEX（オリエント化学社製ニグロシン）、コピーブルー-PR（ヘ

キスト社製)、4級アンモニウム塩含有樹脂、スルホン酸基含有樹脂等の帯電制御樹脂を挙げることができる。

これらの中でも、4級アンモニウム塩含有樹脂やスルホン酸基含有樹脂等の極性基を有し、スチレンなどの重合性単量体に可溶性の帯電
5 制御樹脂が好ましい。4級アンモニウム塩含有樹脂としては、例えば、
ビニル芳香族炭化水素単量体と(メタ)アクリレート単量体とメタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩との共重合体が好ましい。スルホン酸基含有樹脂としては、ビニル芳香族炭化水素単量体や(メタ)アクリレート単量体などのビニル系単量体と、 SO_3X
10 (X=H、アルカリ金属)基含有(メタ)アクリルアミドとの共重合体が好ましい。帯電制御樹脂のテトラヒドロフランを用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によって測定されるポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は、2,000~40,000の範囲であることが好ましい。

15 帯電制御剤の使用量は、重合性単量体100重量部に対し、通常0.01~10重量部、好ましくは0.03~5重量部である。

(9) 離型剤

重合法トナーの離型性を向上させるために、離型剤を使用することができる。離型剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラミ
20 リステート、ペンタエリスリトールテトラステアレートのごとき多官能エステル化合物；低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィン類；パラフィンワックス類；フィッシュアトロップシュワックスなどの合成ワックス類；などを挙げることができる。

25 これらの中でも、融点が60~110℃のものが好ましい。特にペンタエリスリトールテトラミリステートは、重合性単量体に可溶なの

で好適である。離型剤は、単量体 100 重量部に対して、通常 0.1
～ 30 重量部、好ましくは 0.5 ～ 20 重量部の割合で使用される。

重合トナーの製造方法

重合性単量体、着色剤、及び必要に応じて各種添加剤を含有する単
5 量体組成物は、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法などによって重
合して、重合トナーを生成させる。重合法としては、懸濁重合法が特
に好ましい。

1. 分散安定剤を含有する水系分散媒体

懸濁重合は、一般に、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で行わ
10 れる。分散安定剤としては、難水溶性金属化合物のコロイドが好まし
い。難水溶性金属化合物としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムな
どの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなど
の炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸
化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、
15 水酸化第二鉄等の金属水酸化物；等を挙げることができる。これらの
うち、難水溶性金属水酸化物のコロイドは、重合トナー（着色重合体
粒子）の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するの
で好適である。重合反応終了後、通常行う酸洗い、水洗いにより、着
色重合体粒子の表面に残留している難水溶性水酸化金属塩を除去する
20 ことができる。その後、脱水、乾燥することにより、重合トナーを得
ることができる。

難水溶性金属水酸化物のコロイドは、一般に、水溶性多価金属化合
物の水溶液を調製し、その pH が 7 以上になるようにアルカリ金属水
酸化物を添加することによって好適に製造することができ、それによ
25 って、難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する水系分散媒体を得
ることができる。水溶性多価金属化合物としては、マグネシウム、カ

ルシウム、アルミニウムなどの多価金属の塩酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩などを挙げることができる。アルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられ、水溶液として使用することが好ましい。

- 5 本発明で使用する難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布 D_{50} （個数粒径分布の50%累積値）が $0.5\mu\text{m}$ 以下で、かつ D_{90} （個数粒径分布の90%累積値）が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きすぎると、重合反応系の安定性が損なわれ、重合トナーの保存性も低下傾向を示す。

- 10 本発明においては、必要に応じて、水溶性高分子などのその他の分散安定剤を用いることができる。水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等を挙げることができる。界面活性剤は、必ずしも使用する必要はないが、重合トナーの帯電特性の環境依存性が大きくなならない範囲で、重合を安定に行うために使用することができる。

- 15 分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常 $0.1\sim 20$ 重量部の割合で使用する。この割合が低すぎると、十分な単量体組成物の液滴分散安定性を得ることが困難であり、重合体粒子の凝集物が生成しやすくなる。この割合が高すぎると、水系分散媒体の粘度が上昇し、重合トナーの粒径分布が広がるので、収率が低下する。

2. 造粒工程

- 懸濁重合法により重合トナーを製造するには、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体と着色剤とを含有する単量体組成物を微小な液滴として造粒した後、重合開始剤の存在下に
25 懸濁重合して着色重合体粒子（重合トナー）を製造する。

具体的には、重合性単量体と着色剤と、さらに必要に応じて、架橋

性単量体、マクロモノマー、分散助剤、帯電制御剤、分子量調整剤、離型剤などの各種添加剤成分とを混合し、ボールミル等により分散させて均一な混合液（単量体組成物）を調製し、次いで、この単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に投入し、高剪断力を有する混合装置を用いて分散して、微小な液滴に造粒する。

重合開始剤は、単量体組成物の微小な液滴への造粒が完了する前に、水系分散媒体中に投入することが好ましい。重合開始剤の添加時期は、高剪断力を有する混合装置を用いて攪拌することにより、単量体組成物の一次液滴の体積平均粒径が通常50～1,000 μm 、好ましくは100～500 μm 程度になった時である。重合開始剤の添加時期から、その後の造粒工程の間、水系分散媒体の温度を通常10～40℃、好ましくは20～30℃程度に調整することが望ましい。造粒工程の間に、添加した重合開始剤は単量体組成物の液滴と合一し、最終的に形成される微小な液滴中に含有されることになる。単量体組成物の調製工程で重合開始剤を含有させると、造粒工程で早期の重合反応が起こりやすい。

単量体組成物の液滴の造粒の方法は、特に限定されないが、高速回転する回転子と、それを取り囲み、かつ小孔または櫛歯を有する固定子との間隙に、単量体組成物を含有する水系分散媒体を流通させる方法が好適である。

造粒工程では、前記一次液滴を、目標とする重合トナーの粒径と粒径分布に見合った粒径と粒径分布を有する二次液滴にまで分散させて、微小な液滴を造粒する。単量体組成物の微小な液滴の体積平均粒径は、通常4～9 μm 、好ましくは5～8 μm である。この液滴の粒径が大きすぎると、重合トナーの粒径が大きくなりすぎて、画像の解像度が低下する。該液滴の体積平均粒径／数平均粒径は、通常1.0～3.

0、好ましくは1.0～2.0である。液滴の粒径分布が広いと、定着温度のばらつきが生じ、カブリ、フィルミングなどの不具合が生じるようになる。単量体組成物の液滴は、好適には、その体積平均粒径 $\pm 1 \mu\text{m}$ の範囲に30体積%以上、好ましくは60体積%以上存在する粒径分布を有することが望ましい。

3. 重合工程

水系分散媒体中の単量体組成物の濃度は、通常5～40重量%、好ましくは8～30重量%である。前記の造粒工程の後、懸濁重合を行う。懸濁重合は、造粒工程で使用した容器中で行うこともできるが、スケールが付着したり、粗大重合体粒子が多量に生成しやすいので、造粒工程で得られた懸濁液を別の重合用の反応器に移して懸濁重合することが好ましい。

懸濁重合は、通常、攪拌機を備えた反応器内に、造粒工程で得られた懸濁液を仕込み、反応温度を制御しながら実施する。反応温度は、通常5～120℃、好ましくは35～95℃である。反応温度が低すぎると、触媒活性が高い重合開始剤を使用する必要があり、重合反応の管理が困難になる。重合温度が高すぎると、液滴の分散安定性が低下し、粒径分布が乱れたり、重合釜壁にスケールの付着が生じる。

懸濁重合により、体積平均粒径が5～10 μm 、好ましくは6～9 μm で、粒径5 μm 以下の粒子の個数粒径%が25%以下で、粒径16 μm 以上の粒子の体積粒径%が2%以下、好ましくは1.8以下で、個数粒径分布の標準偏差が1.8以下、好ましくは1.7以下である着色重合体粒子（重合トナー）を生成させることが好ましい。懸濁重合により、体積平均粒径や粒径分布などが所望の範囲内の重合トナーが得られない場合には、分級を行ってもよい。

4. コア・シェル構造の重合トナー

重合トナーの低温定着性、耐オフセット性、保存性などを向上させるために、重合トナーをコア・シェル構造にすることができる。即ち、着色重合体粒子をコアとし、それを被覆する重合体層を形成する。重合体層（シェル）を構成する重合体の T_g を、着色重合体粒子（コア）を構成する重合体の T_g よりも高くすることにより、保存中の重合トナー同士のブロッキングを防止し、また、オフセットも抑制することができる。一方、着色重合体粒子（コア）を構成する重合体の T_g を低くすることにより、定着性を改善することができる。

重合体層を形成するシェル用重合性単量体（シェル用単量体）としては、スチレン、メチルメタクリレートなどの T_g が 80°C を超える重合体を形成する単量体が好ましい。これらの単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。ただし、コアとなる着色重合体粒子を構成する重合体の T_g が 60°C よりもかなり低い場合には、シェル用単量体として、 T_g が 80°C 未満の重合体を形成するものを使用することができる。

シェル用単量体からなる重合体の T_g は、少なくともコアを形成する着色重合体粒子の T_g よりも高くなるように設定する必要がある。シェル用単量体により得られる重合体の T_g は、重合トナーの保存性を向上させるために、通常、 50°C 超過 120°C 以下、好ましくは 60°C 超過 110°C 以下、より好ましくは 80°C 以上 105°C 以下である。コアを形成する重合体とシェル用単量体からなる重合体との間の T_g の差は、通常、 10°C 以上、好ましくは 20°C 以上、より好ましくは 30°C 以上である。

シェル用単量体は、コア粒子（着色重合体粒子）の存在下に重合するが、その際、コア粒子の数平均粒子径よりも小さい液滴として反応系に添加することが好ましい。シェル用単量体の液滴の粒径が大きす

ぎると、コア粒子の周囲に重合体層（シェル）が均一に形成され難くなるため、重合トナーの保存性が低下する。

5 シェル用単量体を小さな液滴とするには、シェル用単量体と水系分散媒体との混合物を、例えば、超音波乳化機などを用いて、微分散処理を行う。得られた水分散液をコア粒子の存在する反応系へ添加することが好ましい。

10 シェル用単量体が20℃の水に対する溶解度が0.1重量%以上で、水に対する溶解度の高い単量体の場合には、コア粒子に速やかに移行しやすくなるので、保存性のよいコア・シェル構造の重合トナーを得やすい。20℃の水に対する溶解度が0.1重量%以上の単量体としては、メチルメタクリレート、メチルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；4-ビニルピリジン等の含窒素ビニル化合物；酢酸ビニル、アクロレインなどが挙げられる。

15 一方、シェル用単量体が20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体である場合には、コア粒子へ移行が遅くなるので、単量体を微小な液滴にして重合することが好ましい。また、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体の場合でも、20℃の水に対する溶解度が5重量%以上の有機溶媒を反応系に加えることにより、20 シェル用単量体コア粒子にすばやく移行するようになり、保存性のよいコア・シェル構造の重合トナーを得ることができる。20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満のシェル用単量体としては、スチレン、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチレン、プロピレンなどが挙げられる。

25 20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満のシェル用単量体を

用いた場合に好適に使用される有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル；ジメチルホルムアミド等のアミドなどを挙げることができる。有機溶媒は、分散媒体（水と有機溶媒との合計量）に対するシェル用単量体の溶解度が0.1重量%以上となる量を添加する。具体的な有機溶媒の量は、有機溶媒の種類やシェル用単量体の種類及び量により異なるが、水系分散媒体100重量部に対して、通常、0.1～50重量部、好ましくは0.1～40重量部、より好ましくは0.1～30重量部である。有機溶媒とシェル用単量体とを反応系に添加する順序は特に限定されないが、コア粒子へのシェル用単量体の移行を促進し保存性のよい重合体粒子を得やすくするために、有機溶媒を先に添加し、その後シェル用単量体を添加するのが好ましい。

20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体と0.1重量%以上の単量体とを併用する場合には、先ず20℃の水に対する溶解度が0.1重量%以上の単量体を添加し重合し、次いで有機溶媒を添加し、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体を添加し重合することが好ましい。

本発明においては、シェル用単量体に帯電制御剤を混合した後、反応系に添加して重合させることがトナーの帯電性を向上させるために好ましい。帯電制御剤としては、前述のごときものを使用することができる。帯電制御剤は、シェル用単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

シェル用単量体をコア粒子の存在下に重合する具体的な方法としては、コア粒子（着色重合体粒子）を合成した重合反応系にシェル用単量体を添加して継続的に重合する方法、あるいは、別の反応系で得たコア粒子を反応器に仕込み、これにシェル用単量体を添加して重合する
5 方法などを挙げることができる。シェル用単量体は、反応系中に一括して添加するか、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的若しくは断続的に添加することができる。

シェル用単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することがコア・シェル構造の重合体粒子を得る上で好ましい。シェル
10 用単量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体層（シェル）を形成しやすくなると推定される。

水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4，4′-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2，2′
15 -アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2，2′-アゾビス-2-メチル-N-1，1′-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2，2′-アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド〕等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油溶性開始剤とレドックス触媒の組合
20 せ；などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用単量体100重量部に対して、通常、0.01～20重量部である。

コア・シェル構造を有する重合トナーは、コア粒子用重合性単量体（コアとなる着色重合体粒子を形成する単量体）とシェル用単量体との重量比率は、通常、80/20～99.9/0.1、好ましくは8
25 0：20～99.7：0.3、より好ましくは90：10～99.5：0.5である。この重量比率が前記範囲であれば、重合トナーの

保存性が極めて良好となる。シェルの平均厚みは、通常、 $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.003 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.005 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。シェルの厚みが大きくすぎると定着性が低下し、小さすぎると保存性が低下する。本発明のコア・シェル構造を有する重合トナーは、コア粒子のすべてがシェルで覆われている必要はない。

コア粒子の粒径、及びシェルの厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、電子顕微鏡写真から無作為に選択した粒子の大きさ及びシェル厚みを直接測ることにより得ることができる。電子顕微鏡でコアとシェルとを明瞭に区別して観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径を直接測定し、その粒径とシェルを形成する単量体の使用量とからシェルの厚みを算定することができる。

コア・シェル構造を有する重合トナーも、体積平均粒径 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の個数粒径%が25%以下、粒径 $16 \mu\text{m}$ 以上の粒子の体積粒径%が2%以下、個数粒径分布の標準偏差が1.8以下であることが必要である。

5. 非磁性一成分現像剤

本発明の重合トナーを含有する非磁性一成分現像剤は、前記で得られた重合トナーに、流動化剤や研磨剤などの外添剤を添加することにより調製することができる。外添剤としては、無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。

無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレンーアクリル酸エステル共重合体粒子、コ

アがメタクリル酸エステル重合体でシェルがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。これらの粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好
5 適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重量部に対して、通常、0.1～6重量部である。

外添剤は2種以上を組み合わせ用いてもよい。外添剤を組み合わせ用いる場合には、平均粒子径の異なる2種の無機酸化物粒子または有機樹脂粒子を組み合わせる方法が好適である。

10 具体的には、平均粒径5～20nm、好ましくは7～18nmの粒子（好適には無機酸化物粒子）と、平均粒径20nm超過2μm以下、好ましくは30nm～1μmの粒子（好適には無機酸化物粒子）とを組み合わせ添加し、重合トナーに付着させることが好適である。なお、外添剤用の粒子の平均粒径は、透過型電子顕微鏡で該粒子を観察
15 し、無作為に100個選び粒子径を測定した値の平均値、即ち、個数平均粒径である。

前記2種の外添剤（粒子）の量は、トナー粒子100重量部に対して、平均粒径5～20nmの粒子が、通常0.1～3重量部、好ましくは0.2～2重量部であり、平均粒径20nm超過2μm以下の粒子が、通常0.1～3重量部、好ましくは0.2～2重量部である。
20 平均粒径5～20nmの粒子と平均粒径20nm超過2μm以下の粒子との重量比は、通常1：5～5：1、好ましくは3：10～10：3である。

外添剤の付着は、通常、外添剤と重合トナーとをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて、攪拌して行う。
25

画像形成装置と現像方法

本発明の重合トナーを含有する非磁性一成分現像剤は、現像同時クリーニング方式に好適に使用することができる。現像同時クリーニング方式で現像することができる画像形成装置は、感光体、感光体表面を帯電する帯電手段、感光体の表面に静電潜像を形成する露光手段、
5 重合トナーを収容し、かつ、重合トナーを供給して感光体表面の静電潜像を現像して現像剤像を形成する現像手段、現像剤像を感光体表面から転写材に転写する転写手段、及び現像剤像を転写剤に定着させる定着手段を有するものである。

このような画像形成装置の具体例を図1に示す。図1に示すように、
10 画像形成装置は、感光体としての感光ドラム1が矢印A方向に回転できるように装着してある。感光ドラム1は、導電性支持体の外周面に光導電層を設けたものである。光導電層は、例えば、有機系感光体、セレン感光体、酸化亜鉛感光体、アモルファスシリコン感光体などで構成される。

15 感光ドラム1の周囲には、その周方向に沿って、帯電手段としての帯電ローラ3、潜像形成手段としてのレーザー光照射装置4、現像手段としての現像ローラ8、転写手段としての転写ローラ6が配置されている。

帯電ローラ3は、感光ドラムの表面をプラスまたはマイナスに均一
20 かつ一様に帯電するためのものである。帯電ローラ3に電圧を印加し、かつ帯電ローラ3を感光ドラム1に接触させることにより、感光ドラム1の表面を帯電させている。帯電ローラ3は、コロナ放電による帯電手段に置き換えることができる。

レーザー光照射装置4は、画像信号に対応した光を感光ドラム1の
25 表面に照射し、均一かつ一様に帯電された感光ドラム1の表面に所定のパターンで光を照射して、光が照射された部分に静電潜像を形成す

る（反転現像）。なお、光が照射されない部分に静電潜像を形成するのは、正規現像の場合である。その他の潜像形成手段として、LEDアレイと光学系とから構成されるものが挙げられる。

5 現像ローラ 8 は、感光ドラム 1 の静電潜像に現像剤（トナー）を付着させるためのものであり、反転現像においては、光照射部にのみトナーを付着させる。なお、正規現像においては、光非照射部にのみトナーを付着させるように、現像ローラと感光ドラムとの間にバイアス電圧が印加される。

10 現像装置 5 は、現像剤 10 が収容されるケーシング 11 内に、現像ローラ 8 と現像剤供給ローラ 12 とが設けられた構造を有している。現像ローラ 8 は、感光ドラム 1 に一部接触するようにして配置され、感光ドラム 1 の回転方向 A とは反対の回転方向 B に回転するようになっている。したがって、感光体ドラム 1 と現像ローラ 8 とは、両者の接触部における回転方向が同方向になる。現像剤供給ローラ 12 は、15 現像ローラ 8 に接触して現像ローラ 8 と同じ方向 C に回転し、現像ローラ 8 の外周に現像剤を供給する。

20 現像ローラ 8 の周囲において、供給ローラ 12 との接触点から感光ドラム 1 との接触点までの間の位置に、現像剤の層厚規制手段としてブレード 9 が配置してある。このブレード 9 は、導電性ゴムやステンレス鋼で構成されており、現像剤への電荷注入を行うため、 $1200\text{ V} \sim 600\text{ V}$ の電圧が印加されている。そのため、ブレード 9 の電気抵抗率は、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

25 画像形成装置のケーシング 11 には、本発明の非磁性一成分現像剤 10 が収容されている。非磁性一成分現像剤 10 は、前述の重合トナーを含有するものである。本発明の重合トナーは、粒径分布が比較的シャープであるので、現像ローラ 8 上に現像剤層を形成したときに、

層厚規制手段によって実質的に単層ないしは2層の薄層にすることができるので、画像の再現性に優れている。

転写ローラ6は、現像ローラ8により形成された感光ドラム1表面の現像剤像を転写材7上に転写するためのものである。転写材として
5 は、紙、OHPシート等が挙げられる。転写手段としては、転写ローラ6以外に、コロナ放電装置や転写ベルトなどを挙げることができる。

転写材上に転写された現像剤像は、定着手段（図示せず）によって、転写材上に固定される。定着手段は、通常、加熱手段と圧着手段とからなる。転写材に転写された現像剤を加熱手段により加熱して現像剤
10 （重合トナー）を熔融させ、熔融した重合トナーを圧着手段により転写材の表面に押し付けて固定する。

現像剤の帯電性を向上させる方法として、感光体1と現像ローラ8との接触部分での回転方向を同一とし、現像ローラ8の周速を感光体1の周速に対して、好ましくは1.1倍以上、より好ましくは1.3
15 倍以上にする方法を挙げることができる。感光体1に対する現像ローラ8のニップ幅は、1mm以上とすることが好ましい。ニップ幅が小さすぎると、摺擦力が弱くなる。現像ローラ8の表面硬度は、40以上（JIS A）とすることが好ましい。現像ローラ8の表面硬度が低すぎると、摺擦力が弱くなる。

20 現像ローラ8は、少なくとも表面がゴム弾性体で構成してあり、周方向表面粗さが $10\mu\text{m}$ 以下、軸方向表面粗さが $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。表面粗さが $10\mu\text{m}$ より大きいと、現像ローラ8の表面凹凸による現像剤薄層の厚みムラが生じやすく、かつ、厚みが厚い部分と薄い部分の摩擦帯電性が異なるため、各現像剤粒子（重合ト
25 ナー）の帯電量にバラつきが生じ、印字品質が悪化してしまう。

現像ローラ8の表面を構成する弾性体の材質は、特に限定されない

が、例えば、スチレンーブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリルーブタジエン系共重合体ゴム、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム、ウレタンゴム、シリコンゴムなどが用いられる。

5 現像ローラ 8 の表面粗さを前記範囲とするための手段としては、特に限定されないが、現像ローラ 8 の外周面を円筒切削盤などで研磨する方法、表面を研磨した後、ゴム弾性体でコーティングする方法等が挙げられる。

この画像形成装置を用いて現像同時クリーニング方式による現像を行うには、前述したとおり、式 (I) の関係を満足するように各表面
10 電位の大きさを調節して、反転現像を行う。

$$|V_o| > |V_e| > |V_q| \quad (I)$$

図 3 に示すように、感光体 1 の非露光領域 301 の表面電位を V_o 、露光領域 302 の表面電位を V_q とする。現像ローラ 8 に印加される現像バイアス電圧を V_b とし、現像ローラ 8 の表面電位 V_e をバイアス電圧 V_b と等しいものとする。感光体上の静電潜像は、非露光領域
15 の電荷の極性（即ち、感光体の帯電極性）と同一の極性に帯電した非磁性一成分現像剤（重合トナー）により反転現像される。図 3 には、感光体の帯電極性と現像剤の帯電極性とがプラスの場合を示したが、これらが共にマイナスの場合であってもよい。

20

実施例

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

25 実施例及び比較例における物性の測定方法は、以下のとおりである。

(1) トナーの粒径

トナーの体積平均粒径、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子の個数%、 $16\mu\text{m}$ 以上の粒子の体積%、及び個数分布の標準偏差は、マルチサイザー（コールター社製）により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径= $100\mu\text{m}$ 、媒体=イソトンⅡ、濃度= 10% 、測定
5 粒子個数= $50,000$ 個の条件で行った。

(2) トナー形状（球形度）の評価

走査型電子顕微鏡でトナーの写真を撮り、その写真をネクサス9000型の画像処理装置で読み込み、トナーの長径（ d_l ）を短径（ d_s ）で割った値（ d_l/d_s ）を測定し、球形度とした。このときの
10 トナーの測定個数は、 100 個であった。

(3) 初期画質の評価

(i) 印字濃度（ID）の測定

印字濃度（ID）の評価は、マクベス反射濃度計を用い、「黒べた部」を測定することにより行い、以下の基準で評価した。

15 ○： 1.3 以上、

×： 1.3 未満。

(ii) 感光体カブリの測定

感光体ドラム上のカブリの部分のトナーをメンディングテープで紙に転写し、白色度計で反射率の値（ a ）を測定した。一方、メンディングテープだけを紙に貼り、白色度計で反射率の値（ b ）を測定した。
20 両者の差（ $b-a$ ）を算出し、その値を以下の基準で評価した。

○： 10% 未満、

×： 10% 以上。

(iii) 解像度

25 解像度は、1ドットのラインと1ドットのホワイトラインを印刷し、それらの画質が再現できているかを光学顕微鏡で観察し、以下の

基準で評価した。

○：1ドットのライン及び1ドットのホワイトラインを再現している。

△：1ドットのライン及び1ドットのホワイトラインは再現できて
5 いないが、2ドットのライン及び2ドットのホワイトラインは再現できている。

×：2ドットのライン及び2ドットのホワイトラインが再現できていない。

(4) 連続印字評価

10 図1に示す画像形成装置(プリンター)で初期から連続印字を行い、印字濃度が反射濃度計(マクベス製)で1.35以上、非画像部の感光体上カブリが白色度計(日本電色製)で10%未満を継続できる印字枚数を調べ、使用したトナーを以下の基準で評価した。

○：1万枚以上継続できるトナー、

15 ×：1万枚継続できないトナー。

[実施例1]

1. 帯電制御樹脂の合成

フラスコに、メタノール700部、トルエン200部、スチレン87部、ブチルアクリレート10部、2-アクリルアミド-2-メチル
20 プロパンスルホン酸3部、及びアゾビスジメチルバレロニトリル2部を仕込み、攪拌して、90℃で8時間反応させた。反応後、減圧蒸留により溶剤を除去して、重量平均分子量(Mw)21,000、スチレン比率87%、n-ブチルアクリレート比率10%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸比率3%のスルホン酸基含有
25 共重合体を得た。

2. コア用単量体組成物の調製

スチレン 80.5 部、*n*-ブチルアクリレート 19.5 部、カーボ
ンブラック（三菱化学社製、商品名「#25B」、一次粒径 40 nm）
7 部、前記スルホン酸含有共重合体 1 部、ジビニルベンゼン 0.
3 部、及びペンタエリスリトールテトラミリステート 10 部を通常の
5 攪拌装置で攪拌、混合した後、メディア型分散機により、均一分散し、
コア用単量体組成物（混合液）を得た。

3. 分散安定剤を含有する水系分散媒体の調製

イオン交換水 250 部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.
5 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム
10 （水酸化アルカリ金属）5.8 部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に
添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性金属水酸化物のコ
ロイド）分散液を調製した。生成した上記コロイドの粒径分布をマイ
クロトラック粒径分布測定器（日機装社製）で測定したところ、粒径
は、 D_{50} が $0.36 \mu\text{m}$ で、 D_{90} が $0.80 \mu\text{m}$ であった。マイク
15 ロトラック粒径分布測定器による測定においては、測定レンジ = 0.
12 ~ $704 \mu\text{m}$ 、測定時間 = 30 秒、媒体 = イオン交換水の条件で
行った。

4. シェル用単量体の水分散液の調製

メチルメタクリレート（計算 $T_g = 105^\circ\text{C}$ ）3 部と水 100 部を
20 超音波乳化機により微分散化処理して、シェル用単量体の水分散液を
得た。シェル用単量体の液滴の粒径は、得られた液滴を 1% ヘキサメ
タリン酸ナトリウム水溶液中に濃度 3% で加え、マイクロトラック粒
径分布測定器で測定したところ、 D_{90} が $1.6 \mu\text{m}$ であった。

5. 液滴の造粒

25 前記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、前記の
コア用単量体組成物（混合液）を投入し、液滴が安定するまで攪拌し

た後、重合開始剤として t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート6部を添加し、エバラムイルダーを用いて15,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、コア用単量体組成物の液滴を造粒した。

5 6. 懸濁重合

上記で造粒したコア用単量体組成物の水分散液を、攪拌翼を装着した10Lの反応器に入れ、90℃で重合反応を開始した。重合転化率がほぼ100%に達したときに、サンプリングし、生成した着色重合体粒子（コア粒子）の粒径を測定したところ、6.4 μm であった。

10 前記シェル用単量体の水分散液及び水溶性重合開始剤の2,2'-アゾビス〔2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド〕0.3部を蒸留水65部に溶解し、上記の反応器に入れた。8時間重合を継続した後、反応を停止し、pH9.5の重合体粒子の水分散液を得た。

15 上記により得た重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを約5.5にして、酸洗浄（25℃、10分間）を行った。次いで、濾過し、脱水した後、洗浄水を振りかけて水洗浄を行った。その後、乾燥器（45℃）にて二昼夜乾燥を行い、乾燥した重合体粒子を得た。この重合体粒子を分級処理して、微小粒子と粗大粒子の一部を除去した。

20 重合体粒子は、体積平均粒径が6.5 μm であり、5 μm 以下の粒子の個数%が20%、16 μm 以上の粒子の体積%が1.2%、個数粒径分布の標準偏差が1.7、長径と短径の比（ d_l/d_s ）が1.2であった。この重合体粒子は、コア・シェル構造を有する実質的に球形の重合トナーであった。

7. 非磁性一成分現像剤の調製

上記により得られた重合体粒子（重合トナー）100部に、研磨剤として、大粒径シリカ（日本アエロジル社製、商品名「RX-50」、粒径40 μ m、HMDS処理品）0.3重量部とコロイダルシリカ（デグサ社製、商品名「R202」、粒径14nm、DMPS処理品）0.5部とを添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、非
5 磁性一成分現像剤を得た。

8. 印字評価

上記により得られた非磁性一成分現像剤（トナー）を、感光体と現像ローラとの接触部分で同一方向に回転し、感光体の周速に対して、
10 現像ローラの周速が1.5倍である現像同時クリーニング方式（非磁性一成分接触現像クリーナーレス方式）の負帯電プリンターで、印字評価したところ、初期において良好な画質が得られた。さらに10,000枚の連続印字評価を行ったところ、カブリやカスレのない良好な画質が得られ、解像度の低下や白筋の発生もなかった。この結果を表1に示した。
15

[実施例2]

実施例1の「3. 分散安定剤を含有する水系分散媒体の調製」工程で、イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.5部の代わりに8.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50
20 部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）5.8部の代わりに5.2部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性金属水酸化物のコロイド）分散液を調製した以外は、実施例1と同様に行った。

このようにして得られた重合体粒子は、体積平均粒径が7.6 μ m、
25 5 μ m以下の粒子の個数%が18%、16 μ m以上の粒子の体積%が1.0%、個数粒径分布の標準偏差は1.6、長径と短径の比（d1

／ d_s) が 1. 2 であった。

上記により得られた重合体粒子を、実施例 1 で行ったのと同じ外添剤処理を行って、非磁性一成分現像剤を得た。この非磁性一成分現像剤を用いて、実施例 1 と同様にして印字評価を行ったところ、初期において良好な画質が得られた。10, 000 枚の連続印字評価を行ったところ、カブリやカスレのない良好な画質が得られ、解像度の低下や白筋の発生もなかった。この結果を表 1 に示した。

[実施例 3]

実施例 1 の「3. 分散安定剤を含有する水系分散媒体の調製」工程で、イオン交換水 250 部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9. 5 部の代わりに 8. 5 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）5. 8 部の代わりに 5. 2 部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性金属水酸化物のコロイド）分散液を調製した以外は、実施例 1 と同様に行った。

このようにして得られた重合体粒子は、体積平均粒径が $8.4 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の個数 % が 22 %、 $16 \mu\text{m}$ 以上の粒子の体積 % が 1. 3 %、個数粒径分布の標準偏差は 1. 7、長径と短径の比 (d_l / d_s) が 1. 1 であった。

上記により得られた重合体粒子を、実施例 1 で行ったのと同じ外添剤処理を行って、非磁性一成分現像剤を得た。この非磁性一成分現像剤を用いて、実施例 1 と同様にして印字評価を行ったところ、初期において良好な画質が得られた。10, 000 枚の連続印字評価を行ったところ、カブリやカスレのない良好な画質が得られ、解像度の低下や白筋の発生もなかった。この結果を表 1 に示した。

[比較例 1]

実施例 1 において、微小粒子を除去する分級処理を実施しなかった
以外は、実施例 1 と同様にして重合体粒子を得た。

重合体粒子は、体積平均粒径が $6.4 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の個
数%が 32%、 $16 \mu\text{m}$ 以上の粒子の体積%が 1.2%、個数粒径分
5 布の標準偏差が 2.1、最長径と最短径の比 (d_l/d_s) が 1.1
であった。

上記により得られた重合体粒子を、実施例 1 で行ったのと同じ外添
剤処理を行って、非磁性一成分現像剤を得た。この非磁性一成分現像
剤を用いて、実施例 1 と同様にして印字評価を行ったところ、初期に
10 おいて良好な画質が得られたが、10,000 枚の連続印字評価を行
ったところ、カブリやカスレが増加し、実用に耐え得ない画質であっ
た。この結果を表 1 に示した。

[比較例 2]

実施例 2 において、粗大粒子を除去する分級処理を実施しなかった
15 以外は、実施例 2 と同様にして重合体粒子を得た。

重合体粒子は、体積平均粒径が $7.6 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の個
数%が 21%、 $16 \mu\text{m}$ 以上の粒子の体積%が 3.2%、個数粒径分
布の標準偏差が 1.7、長径と短径の比 (d_l/d_s) が 1.2 であ
った。

20 上記により得られた重合体粒子を、実施例 1 で行ったのと同じ外添
剤処理を行って、非磁性一成分現像剤を得た。この非磁性一成分現像
剤を用いて、実施例 1 と同様にして印字評価を行ったところ、初期に
おいて良好な画質が得られたが、10,000 枚の連続印字評価を行
ったところ、解像度が低下し、白筋が発生して、実用に耐え得ない画
25 質であった。この結果を表 1 に示した。

[比較例 3] 粉碎法トナー

スチレン系樹脂（三洋化成社製、商品名「SBM-600」）100部、カーボンブラック（キャボット社製、商品名「モナーク120」）7部、及び帯電制御剤（保土ヶ谷化学社製、商品名「スピロンブラックTRH」）0.5部を混合し、混練、粉碎した後、分級して

5 黒色の粉碎法トナーを得た。

このようにして得られた粉碎法トナーは、体積平均粒径が $8.5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子の個数％が23％、 $16\mu\text{m}$ 以上の粒子の体積％が1.2％、個数粒径分布の標準偏差が1.6であった。また、この粉碎法トナーは、長径と短径の比（ d_l/d_s ）が1.4とほぼ

10 不定形であった。

上記により得られた粉碎法トナー100部に、研磨剤として、大粒径シリカ（日本アエロジル社製、RX-50：粒径 $40\mu\text{m}$ 、HMD S処理品）0.3重量部とコロイダルシリカ（商品名「R202」、デグサ社製、粒径 14nm 、DMP S処理品）0.5部とを添加し、

15 ヘンシェルミキサーを用いて混合し、非磁性一成分現像剤を得た。この非磁性一成分現像剤を用いて印字評価したところ、初期からカブリやカスレが発生し、使用に耐えない画質であった。結果を表1に示す。

表1

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
<重合トナー>						
体積平均粒径 (μm)	6.5	7.6	8.4	6.4	7.6	8.5
5 μm 以下の粒子の個数%	20	18	22	32	21	23
16 μm 以上の粒子の体積%	1.2	1.0	1.3	1.2	3.2	1.2
個数粒径分布の標準偏差	1.7	1.6	1.7	2.1	1.7	1.6
球形度 ($d1/ds$)	1.2	1.2	1.1	1.1	1.2	1.4
周速比 (現像ローラ/感光体)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
<初期画像>						
印字濃度	○	○	○	○	○	×
カブリ	○	○	○	○	○	×
解像度	○	○	○	○	△	×
<連続印字>	○	○	○	×	×	×

産業上の利用可能性

本発明によれば、現像同時クリーニング方式に適した非磁性一成分現像剤が提供される。本発明の非磁性一成分現像剤は、現像同時クリーニング方式による現像方法に適用した場合に、連続印字を行ったり、長期にわたって印字を繰り返しても、流動性の低下や画質の低下を生じることがない。また、本発明によれば、現像同時クリーニング方式による現像方法であって、連続印字や長期の繰り返し印字によって、画像にカブレやカスレが生じない現像方法が提供される。本発明の非磁性一成分現像剤は、特に現像ローラの周速が感光体の周速の1.1倍以上の現像装置で現像同時クリーニング方式を適用する場合に、良好な画像品質と安定した耐久性を示す。

請求の範囲

1. 少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有し、
 - (a) 体積平均粒径が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、
 - 5 (b) 粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が 25 個数% 以下、
 - (c) 粒径 $16 \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が 2 体積% 以下、
 - (d) 個数粒径分布の標準偏差が 1.8 以下、かつ、
 - (e) 粒子の長径 (d_l) と短径 (d_s) との比 (d_l/d_s) で表される球形度が 1.0 \sim 1.3 である
- 10 実質的に球形の重合トナーを含有する非磁性一成分現像剤。
2. 現像同時クリーニング方式用現像剤である請求項 1 記載の非磁性一成分現像剤。
- 15 3. 現像同時クリーニング方式が、帯電した感光体表面の帯電極性と同一極性に帯電した現像剤を担持する現像ローラを感光体に接触させて配置し、露光後、帯電した感光体上の露光領域を該現像剤により現像すると同時に感光体上の非露光領域に付着している残留現像剤を現像ローラ側に吸引除去してクリーニングする現像方法である請求
- 20 項 2 記載の非磁性一成分現像剤。
4. 重合トナーが、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体及び着色剤を含有する単量体組成物を懸濁重合することにより得られたものである請求項 1 記載の非磁性一成分現像
- 25 剤。

5. 分散安定剤が、難水溶性金属化合物のコロイドである請求項4記載の非磁性一成分現像剤。

6. 重合トナーがコア・シェル構造を有するものである請求項1記載の非磁性一成分現像剤。

7. コア・シェル構造を有する重合トナーが、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくともコア用重合性単量体及び着色剤を含有する単量体組成物を懸濁重合して得られる着色重合体粒子をコアとし、該コアの存在下にシェル用重合性単量体を懸濁重合して得られたものである請求項6記載の非磁性一成分現像剤。

8. コア用重合性単量体とシェル用重合性単量体との重量比率が80:20～99.9:0.1である請求項7記載の非磁性一成分現像剤。

9. シェル用重合性単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度が、コア用重合性単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高い請求項7記載の非磁性一成分現像剤。

20

10. 重合トナーが、極性基を含有し、かつ、重合性単量体に可溶性の帯電制御樹脂をさらに含有するものである請求項1記載の非磁性一成分現像剤。

11. 帯電した感光体表面の帯電極性と同一極性に帯電した現像剤を担持する現像ローラを感光体に接触させて配置し、露光後、帯電

した感光体上の露光領域を該現像剤により現像すると同時に感光体上の非露光領域に付着している残留現像剤を現像ローラ側に吸引除去してクリーニングする現像方法において、該現像剤が、少なくとも結着樹脂と着色剤とを含有し、

- 5 (a) 体積平均粒径が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、
 (b) 粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が 25 個数% 以下、
 (c) 粒径 $16 \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が 2 体積% 以下、
 (d) 個数粒径分布の標準偏差が 1.8 以下、かつ、
 (e) 粒子の長径 (d_l) と短径 (d_s) との比 (d_l/d_s) で表
10 される球形度が 1.0 \sim 1.3 である
 実質的に球形の重合トナーを含有する非磁性一成分現像剤であることを特徴とする現像方法。

12. 感光体と現像ローラとは、その接触部における回転方向が
15 同方向であって、かつ、両者の回転比を制御できるようにしたものである請求項 11 記載の現像方法。

13. 重合トナーが、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、
 少なくとも重合性単量体及び着色剤を含有する単量体組成物を懸濁重
20 合することにより得られたものである請求項 11 記載の現像方法。

14. 分散安定剤が、難水溶性金属化合物のコロイドである請求
 項 13 記載の現像方法。

- 25 15. 重合トナーがコア・シェル構造を有するものである請求項
 11 記載の現像方法。

16. コア・シェル構造を有する重合トナーが、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくともコア用重合性単量体及び着色剤を含有する単量体組成物を懸濁重合して得られる着色重合体粒子をコアとし、該コアの存在下にシェル用重合性単量体を懸濁重合して得られたものである請求項15記載の現像方法。

17. コア用重合性単量体とシェル用重合性単量体との重量比率が80:20~99.9:0.1である請求項16記載の現像方法。

10 18. シェル用重合性単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度が、コア用重合性単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高い請求項17記載の現像方法。

15 19. 重合トナーが、極性基を含有し、かつ、重合性単量体に可溶性の帯電制御樹脂をさらに含有するものである請求項11記載の現像方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 1

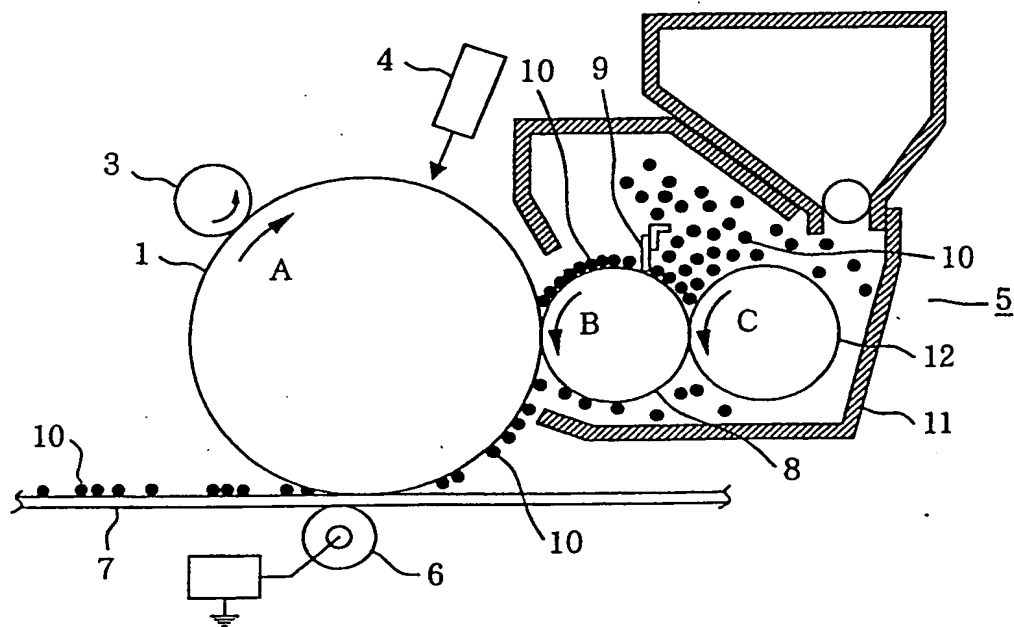
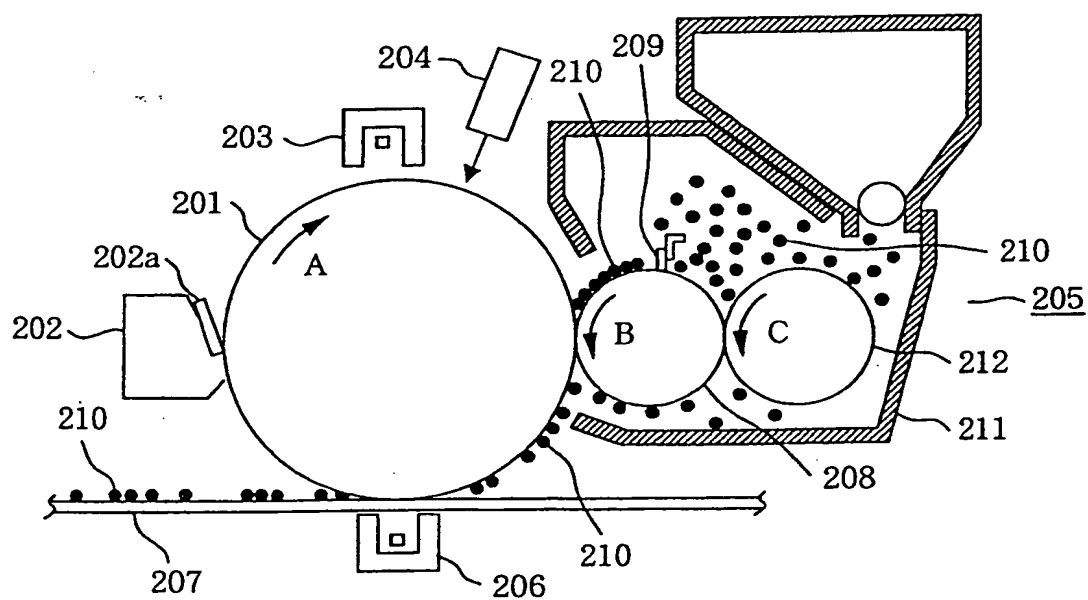


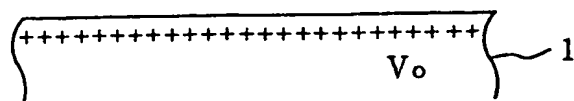
図 2



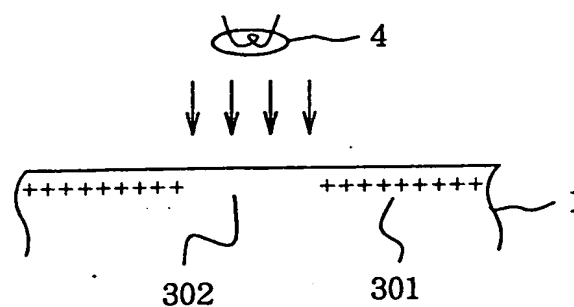
THIS PAGE BLANK (USPTO)

3

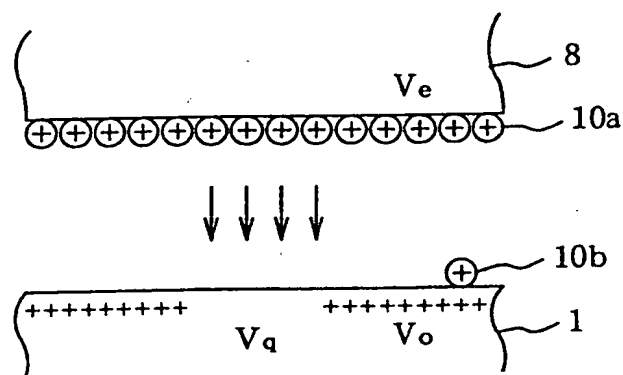
(A)



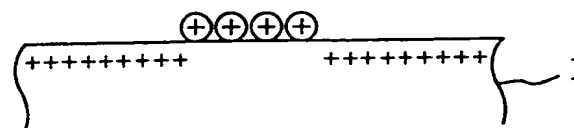
(B)



(C)



(D)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁷ G03G 9/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁷ G03G 9/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 5-188637, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 30 July, 1993 (30.07.93), page 3, left column, line 34 to right column, line 3; page 4, left column lines 32-40; page 6; Table 1 & US, 5328792, A & GB, 2258053, B	1-5, 11 1-19
X Y	JP, 3-259161, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 November, 1991 (19.11.91), page 3, upper left column, line 4 to upper right column, line 14; page 5, lower left column, lines 5-7; page 8, Fig. 1 & EP, 445986, A	1-5, 11 1-19
X Y	JP, 9-68862, A (Mita Industrial Co., INC.), 11 March, 1997 (11.03.97), page 8, right column, lines 26-41; page 10, left column, line 30 to right column, line 7 (Family: none)	1-5, 11 1-19
X Y	JP, 9-114129, A (CANON INC.), 02 May, 1997 (02.05.97), page 3, right column, lines 28-41 (Family: none)	1-6, 11 1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 November, 1999 (22.11.99)		Date of mailing of the international search report 07 December, 1999 (07.12.99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04635

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 11-218957, A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.), 10 August, 1999 (10.08.99), page 3, left column, lines 31-46; right column, lines 13-19; page 6, left column, line 47 to right column, line 11; page 9, left column, lines 26-33 (Family: none)	1-5, 10-14, 19
PX	JP, 11-184147, A (CANON INC.), 09 July, 1999 (09.07.99), page 5, left column, lines 6-11; right column, lines 29-31; page 6, left column, lines 16-25; page 8, right column, lines 48-50 (Family: none)	1-6, 9-15, 18, 19
EY	JP, 11-305540, A (CANON INC.), 05 November, 1999 (05.11.99), page 2, right column, lines 41-42; page 6, left column, lines 1-49 (Family: none)	1-6, 10-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1999年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 5-188637, A (日本ゼオン株式会社), 30.7月.1993 (30.07.93), 第3頁, 左欄, 第34行-右欄, 第3行, 第4頁, 左欄, 第32-40行, 第6頁, 表1 & US, 5,328,792, A & GB, 2258053, B	1-5, 11. 1-19
X Y	J P, 3-259161, A (日本ゼオン株式会社), 19.11月.1991 (19.11.91), 第3頁, 左上欄, 第4行-右上欄, 第14行, 第5頁, 左下欄, 第5-7行, 第8頁, 第1図 & EP, 445986, A	1-5, 11 1-19
X Y	J P, 9-68862, A (三田工業株式会社), 11.3月.1997 (11.03.97), 第8頁, 右欄, 第26-41行, 第10頁, 左欄, 第30行-右欄, 第7行 (ファミリーなし)	1-5, 11 1-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22/11/99

国際調査報告の発送日

07.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浅野 美奈



2H

9312

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 9-114129, A (キヤノン株式会社), 2. 5月. 1997 (02. 05. 97), 第3頁, 右欄, 第28-41行 (ファミリーなし)	1-6, 11 1-19
P X	J P, 11-218957, A (大日本インキ化学工業株式会社), 10. 8月. 1999 (10. 08. 99), 第3頁, 左欄, 第31-46行, 右欄, 第13-19行, 第6頁, 左欄, 第47行-右欄, 第11行, 第9頁, 左欄, 第26-33行 (ファミリーなし)	1-5, 10-14, 19
P X	J P, 11-184147, A (キヤノン株式会社), 9. 7月. 1999 (09. 07. 99), 第5頁, 左欄, 第6-11行, 右欄, 第29-31行, 第6頁, 左欄, 第16-25行, 第8頁, 右欄, 第48-50行 (ファミリーなし)	1-6, 9-15, 18, 19
E Y	J P, 11-305540, A (キヤノン株式会社), 5. 11月. 1999 (05. 11. 99), 第2頁, 右欄, 第41-42行, 第6頁, 左欄, 第1-49行 (ファミリーなし)	1-6, 10-15